

특 1994-0001042

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl.⁹

G02B 5/28

(45) 공고일자 1994년02월08일

(11) 공고번호 특 1994-0001042

(21) 출원번호	특 1986-0001400	(65) 공개번호	특 1986-0007312
(22) 출원일자	1986년02월28일	(43) 공개일자	1986년10월10일
(30) 우선권주장	707,189 1985년03월01일 미국(15)		
(71) 출원인	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 컴퍼니 도널드 밀러 썸 미합중국, 미네소타, 세인트 폴, 3엠 센타		

(72) 발명자 레이몬드 이. 그룬집기

(74) 대리인 미합중국, 미네소타 55144-1000, 세인트 폴, 3엠 센타

유영대, 나영환

상사관 : 홍승규 (특허공보 제3534호)

(54) 역반사 사이트

요약

내용 없음.

대표도

도1

발명서

[발명의 명칭]

역반사 사이트

[도면의 간단한 설명]

제1도는 단일 상부 피복을 지닌 본 발명의 패쇄-렌즈 역반사 사이트의 단면을 확대한 것.

제2도는 이중 층 상부 피복을 지닌 본 발명의 캡슐화-렌즈 역반사 사이트의 단면을 확대한 것.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 편평한 투명 상부 피복(top coat)을 지닌 역반사(retroreflective) 사이트에 관한 것이다. 특히, 상기 상부 피복 자체에 관한 것이다.

미합중국 특허 제2,407,680(필름 쿼츠 등)의 제1도에 도시된 패쇄 렌즈형 역반사 사이트는 후면 반사기(10), 투명 스페이싱 필름(11)(최근 및 본 명세서에서는 "스페이싱 피복"이라 칭하여짐), 투명 경합 피복(12)에 부분적으로 삽입된 단일층(monolayer)의 유리 미소구체(13)(최근 및 본 명세서에서는 "유리구슬-결합층"이라 칭하여짐) 및 편평한 프론트 면(front face)을 지닌 투명 덮개(14)(최근 및 본 명세서에서는 "상부 피복"이라 칭하여짐)를 순서대로 구비하고 있다. 편평한 프론트면을 지님으로써, 상부 피복은 상기 필름쿼츠 특허의 제16 및 17 각항에 명시된 바와 같은 장점, 예컨대 반사 레플렉스 반사(reflex reflection)를 블랙 아웃(black out)하지 못하는 것과 같은 장점을 제공한다. 상부 피복은 필름쿼츠 특허의 실시예1의 용액으로 피복되거나, 혹은 상부 피복은 미합중국 특허 제4,367,920호(광등)의 실시예1의 폴리메틸메타아크릴레이트 필름(6)과 같은 예형 플라스틱 필름이다. 필름쿼츠 필름의 제2도의 역반사 사이트는 상부 피복은 2층(14 및 15)으로 구성된다. 상부 피복이 2층으로 구성된 사판중인 역반사 사이트에 있어서, 외부층은 비교적 단단하여 우수한 미면 저항성을 제공하며, 내부층은 비교적 부드러운 접합성(conformity)의 좋은 사이트가 된다.

상부 피복이 상기 역반사 사이트의 표면에 존재하는 형태로 사판된다 할지라도 일반적으로 상인들은 문자, 심볼 및 디자인들을 상부 피복상에 부착시킨다. 즉, 필요한 형태의 투명한 유색 필름을 부착하거나, 투명 유색 페인트로 페인트함으로써 종전 투명 유색 필름을 형성하거나 유색 필름으로서 작용하는 필름쿼츠 등의 특허 제2도에 도시된 바와 피복(16)을 형성하여 상부 피복상에 문자, 심볼 또는 디자인 등을 부착시킨다. (필름쿼츠 특허 제11각항, 제30-37 라인 참조)

필름쿼츠 특허의 제1도 및 제2도의 역반사 사이트에서 후면 반사기(10)로부터 적응되는 동안, 역반사 사이트는 상기 특허의 제12각항의 상부 및 제3도에 도시된 바와같이 "편평한-면의 투명인 프론트 덮개(17)"이라고 불리우는 상부 피복에 역순서로 적응되어 만들어진다. 즉, 먼저, 유리구슬-결합층이 상부 피복에 칠하여진후, 유리 미소구체가 유리구슬-결합층의 표면에 삽입된다. 다음, 유리 미소구체가 스페이싱 피복으로 덮여지며, 얇은 박-필름의 반사층이 스페이싱 피복상에 적응된다. 다음 반사층의 노출면이 캐리어와

특 1994-0001042

이소시아네이트는 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올/당알당 0.5 내지 1.5 당량으로 사용하는 것이 바람직하다. 이소시아네이트가 0.5당량 이하인 경우, 폴리올은 충분히 전환되지 않아 충분한 겔도 및 인성을 제공하지 못하며, 1.5당량 이상인 경우 이소시아네이트의 일부가 폴리올과 반응하지 못하므로, 비반응성 이소시아네이트가 층에 의해 침전되어 가교되어 상부 피복에 바람직하지 못한 파쇄성(매질성: brittleness)을 부여한다.

히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올에 대한 바람직한 용발 물질은 1) 메타 아크릴산의 에스테르(특히, 메틸 메타아크릴레이트), 2) 에스테르기에 적어도 4개의 탄소 원자를 함유한 아크릴산 에스테르 및 3) 히드록시-작용성 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트이다. 상기 용발 물질들은 폴리올이 -20° 내지 30°C의 유효 Tg(유리 전이 온도)를 갖도록 선택되어야 한다. Tg가 상기 범위 이하이면, 상부 피복은 부드럽게 바람직하지 못하며, 상기 범위 이상이면, 부식되기 쉬워 바람직하지 못하다. 또한 용발 물질들은 폴리올의 유효 히드록시 당량 중량의 350 내지 2500이 되도록 선택되어야 한다. 즉, 350 이하이면, 상부 피복은 너무 딱딱해지며, 2500 이상이면 상부 피복은 너무 부드럽다. 바람직한 당량 중량 범위는 600 내지 1500이다. 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올로서 일부는 당량 중량이 3500이었고, 일부는 2500 이상인 폴리올의 전환율도 사용가능한데, 폴리올의 전환율은 350 내지 2500의 유효 히드록시 당량 중량 및 -20° 내지 30°C의 유효 Tg를 갖아야 한다.

히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올에 대한 용발 물질을 선택하는데 있어서, n-부탄 아크릴레이트와 같이 에스테르기에 적어도 4개의 탄소 원자를 함유한 아크릴레이트는 상부 피복에 대한 인성 및 감소된 물 흡수성을 부여한다. 바람직한 딱딱한 표면을 제조하기 위한 바람직한 용발 물질은 메틸 또는 에틸 메타아크릴레이트이다. 스티렌, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴산, 아크릴아미드 및 이타콘산과 같은 기타 비닐 단량체가 또한 상기 언급된 3종류의 용발 물질과 바람직하게 조합되어 마찰학적 폴리올을 만드는데 사용될 수 있다. 비닐 단량체가 촉발물과 함께 조합될 때 비닐 단량체는 총 단량체에 대해 10중량% 이하로 함유되는 것이 바람직하다. 상부 피복이 착색화되는 경우 아크릴산 및 이타콘산과 같이 부가된 비닐 단량체는 안료 및 상부 피복 물질 사이의 부합성을 향상시켜 준다.

종래 기술에서 처럼, 본 발명의 폐쇄-렌즈 역반사 시이트의 상부 피복은 유리 구슬-결합층상에 몰액물 피복, 분무 또는 침지함으로써 형성되거나(미합중국 특허 제2,407,680호 참조), 저-점착성 표면을 지닌 캐리어 웨브상에 몰액물 압출 또는 캐스트 함으로써 예비형성(예형)될 수 있다. 예형된 경우 유리구슬-결합층은 미합중국 특허 제2,407,680호의 제12항의 상부 및 제3도에 명시된 바와같이 상부 피복상에 형성될 수 있다. 또한, 종래 기술에서 처럼, 예형된 유리구슬-결합층은 무명성의 점착제 층에 의해 예형 상부 피복에 라미네이트화되거나 유리구슬-결합층은 연변형하는 동안 압력을 가함으로써 간단하게 예형 상부 피복에 라미네이트화될 수 있다.

상부 피복은 본 발명의 폐쇄-렌즈 역반사 시이트의 제조를 위해 예형되어야만 한다. 본 발명의 입방체-코너 역반사 시이트의 상부 피복은 용제 부분상에 피복되거나 용제 두께에 예형 및 라미네이트화될 수 있다.

종래 기술에서 처럼, 본 발명의 역반사 시이트는 이중 층 상부 피복을 가지는 것이 좋은데, 외부층은 비교적 단단하여 우수한 마찰 저항성을 제공하며, 내부층은 비교적 부드러운 결합성이 우수한 시이트를 제공한다. 이중 층 상부 피복의 외부층이 바람직한 용매-저항성, 마찰 저항성 및 중화 저항성을 제공하므로, 내부층은 종래 기술의 상부 피복에서 사용했던 좀 더 부드러운 물질층의 하나를 사용한다. 이중 층 상부 피복의 각층이 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올 및 지방족 다-작용성 이소시아네이트의 혼합물로부터 제조되는 경우, 외부층을 만드는데 유용한 폴리올은 0° 내지 30°C의 Tg를 갖는 것이 바람직하며, 내부층을 만드는데 유용한 폴리올은 -20° 내지 0°C의 Tg를 갖는 것이 바람직하다. 0°C이하의 Tg를 갖는 폴리올은 내부층은 열 연화(thermosoftening)함으로써 충분히 낮은 연화점(softening point)을 내부층에 제공할 수 있으며, 또한 어떠한 중간 점착성 없이 외부층 및 유리구슬-결합층에 라미네이트화 될 수 있다.

단층이던지 혹은 이중층이던지간에 상부 피복의 두께는 적어도 0.05mm 이하이다. 실질적으로 상부 피복이 더 얇은 경우 변형이 일어나 풍화시 표면 매끄러움을 상실한다. 그러나 약 0.2mm 이상의 두께를 사용하는 경우 아무런 이점이 없으며 물질의 낭비만 발생한다.

상부 피복 또는 그 층을 형성하는 방법에는 상면이 이소시아네이트의 반응성을 차단하기 위해 매스킹 또는 블록킹제가 사용된다. 용지된 블록킹제의 보기로서 페놀, 라틴, 옥살, 황성 배턴, 알콜, 메로캅탄, 산아미드, 이미드, 이민, 이미디졸, 우레아, 탄산염, 이민 및 설파이트(sulfite) 등을 들 수 있다. 상기 언급된 화합물들 중 4개의 화합물 종류가 특히 유리하다. 그러나 블록킹제는 피하는 것이 바람직한다. 어떤 블록킹제는 탈색시키며, 어떤 블록킹제는 조성물중의 기타 물질(예: 안료, 산화 방지제 및 착색제)로부터 탈색을 유발하는 좀 더 높은 분해 온도를 필요로 하기 때문이다. 더욱이, 이소시아네이트를 알코올에서 키는데 필요한 시간이 형성 속도를 감소시킨다.

이하 첨부된 도면에 따라 본 발명이 설명된다.

제1도에 도시된 역반사 시이트(10)는 두면 유리구슬-결합층에 부분적으로 포함된 단층의 유리 미소 구체(11) 및 평평한 투명 상부 피복(13)을 구비하고 있다. 유리 미소 구체 하부에는 스페이스 피복층(15), 알루미늄과 같은 반사층(16) 및 결합 점착제 층(17)이 위치하고 있다.

제2도에 도시된 바의 역반사 시이트(20)는 하기로 구성된다. 즉: 단층의 유리 미소 구체(21), 투명하거나 또는 착색된 유리구슬-결합층(22), 내부의 투명 상부 피복(23), 외부의 투명 상부 피복(24), 거울과 같이 반사하는 반사층(25) 및 투명 면적부위(25)의 그것들 형성하기 위해 사용된 다이아에 점착되는 것을 막기 위한 저-점착성의 캐리어 웨브(20)로 구성된다.

제2도에 있어서, 유리 미소 구체는 거의 균일한 크기뿐 갖지 않으며, 역반사 시이트의 층의 두께는 부위에 따라 다르다. 내부 상부 피복(23)은 부수적 인자에 따라 하부에 위치한 미소 구체와 점선 방향으로 접촉하고 있거나 또는 접촉하지 않는다. 각 밀평 면적 부위(29)(1mm 이하의 폭을 지님)는 많은 미소 구체(11)에 걸쳐서 위치하고 있다.

31 8

발명의 명칭은 시아이트에 유용한 일부 프피렌트 및 그 유래한 폴리온(K-O)은 하기 표II에 기술되어 있는 폴리온과 각 폴리온(K-O)은 하프블리-차열한 합성물과의 혼합물이다. 각 혼합물에 대한 T_g는 혼합된 각 T_g로부터 계산된 것이다.

五 11

피해-렌즈 역만사 시이트와 제조하기 전 시이트의 각 역만사 시이트를 재고하기 위해, 히드로서-작업성 아르헨릭 질리온 및 지방족 다-작용성 이소시아네이트와 용액을 피리산-피복 레이어 웨트산에 피복시킴, 약 10분 동안 약 150°C의 온도으로 이온화시켜 약 0.05mm의 두께로 잘 절단한 상부 피복층을 얻는다. 절단된 상부 피복의 노출면에 오일로 처리된 합성 폴리에스테르로 수지 및 부활화 알타인 수지로 구성된 유리구슬-결합 조성물의 용액을 피복시킨다. 유리구슬-결합층을 비결정된 절삭 상태로 있는 동안 약 0.025mm의 두께로 건조시킨 후 유리 미소 구제층 용액과 유리구슬-결합층상에 계면적으로 피복시켜 미소 구제층의 30-40% 정도도 상면의 단결합의 유리 미소 구제층을 형성한다. 유리 미소 구제는 75±7.5 미터의 평균 직경을 갖는다. 절결물은 2.2 내지 2.3이다. 유리구슬-면유 유리구슬-결합층을 150°C로 가열함으로써 비-절삭 상태로 열-경화시킨다.

다음, 폴리비닐 부티랄 수지 및 부틸화 멜라민 수지로 구성된 용해상에 용해된 25%의 고체 용액을 유리구슬-상부 유리구슬-경합층상에 피복시킨 후 약 10분동안 17℃에서 경화시켜 0.008-0.025mm 두께를 갖는 스페이스 피복층을 형성한다. 스페이스 피복층상에 약 100mm 두께의 알루미늄 금속의 반사층을 증기증착에 의해 부착시킨다. 다음, 탈리성-피복 페이퍼 웨브를 제거한다. 탈리성-처리 탈리성 라이너상에 고착성 아크릴릭 접착제를 0.025mm 두께를 피복하고 반사층에 대해 접착제를 부착함으로써 반사층에 접착제를 부착시킨다.

테스트

본 발명의 역반사 시이트를 테스트하는데 있어서 고유 변수를 측정하기 위해, 유리구슬-경합층을 부착하기 전에 탈리성-피복 페이퍼 웨브로부터 탈리성감으로써 상부 피복에 대한 테스트 준비를 한다. 단일 상부 피복 및 상부 피복을 지닌 역반사 시이트를 ASTM 테스트 방법 D882-67을 사용하여 인장-테스트한다. 단일 상부 피복에 대한 인장 강도 및 신장률 각각은 동일한 상부 피복을 결합한 테스트 중 역반사 시이트에서 신장률 값의 약 2배이다.

인성률

서로 상이한 상부 피복의 상대적 인성률은 단일 상부 피복의 인장 강도와 신장률의 곱이거나, 역반사 시이트를 테스트할 때 인장 강도의 4배이다. 이러한 산출값은 하기에 "인성률"로서 기록되어 있다.

잔류 반사율(Reflectance Retention)

역반사 시이트의 "잔류 반사율"은 ASTM 테스트 방법 D2565-70에 의해 2000시간 동안 광화 작용을 받게 한 후 -4"의 입사각 및 0.2"의 반사각에서 측정된다.

60°의 광택 잔류(Gloss Retention)

단일 상부 피복의 "60° 광택 잔류"는 ASTM 테스트 방법 D2565-70에 의해 2000시간 동안 광화 작용을 받게 한 후 ASTM 테스트 방법 D2457-70에 의해 측정한다.

투명도

단일 상부 피복의 "투명도"는 ASTM 테스트 방법 D1746-70에 의해 측정한다.

[실시예 1 및 2]

본 발명의 2개의 역반사 시이트를 상기의 "페쇄-렌즈 역반사 시이트의 제조" 방법에 따라 제조한 후, 그 시이트를 종래의 2개의 역반사 시이트("대조 1" 및 "대조 2")와 비교한다. 상부 피복을 만드는데 사용된 물질 및 그 당량비는 하기와 같다.

대조 1 : 알키드 수지

대조 2 : 폴리올 A/멜라민 경화제

실시예 1 : 폴리올 N/이소시아네이트 A(1 : 1)

실시예 2 : 폴리올 N/이소시아네이트 D(1 : 1)

[실시예 3]

약 0.05mm의 두께 및 약 0℃의 T_g를 갖는 가소화 폴리비닐 클로라이드 필름을 상부 피복으로 사용하는 것을 제외하고는 상기의 "페쇄-렌즈 역반사 시이트의 제조" 방법에 따라 본 발명의 세번째(제3)의 페쇄-렌즈 역반사 시이트를 제조한다. 상기 필름 상부 피복을 폴리올 N 및 이소시아네이트 A(1 : 1 당량비)의 용액으로 피복시킨다. 상기 피복을 건조시킨 후 약 10분동안 약 0.02mm의 두께로 150℃에서 경화시켜 약 0.07mm의 총 두께를 갖는 이중층 상부 피복을 제조한다.

역반사 시이트의 테스트 결과는 하기 표(III)에 명시되어 있다.

표 III

	신 장 른(%)	인장강도((Kg/cm ²))	인 성 른	잔류 반사율(%)
대조 1	40	89	14240	20-25
대조 2	8	127	4054	75-80
실시예 1	70	108	30240	75-80
실시예 2	80	48	15260	*
실시예 3	104	139	37824	75-80

* 상기 실시예2의 역반사 시이트는 단지 45-55% 잔류 반사율을 지니지만, 현미경 조상에 의해 스페이스 피복층의 성질이 나빠졌으며, 그 상부 피복의 성질은 대조 2 및 실시예1의 상부 피복과 동일한 반면 대조 1의 상부 피복의 성질은 매우 나빠졌다는 것을 알 수 있다.

단일 상부 피복

본 발명의 역반사 시이트를 제조하는데 유용한 단일 상부 피복을 만드는데 사용되는 물질이 하기 표(IV)에 명시되어 있다. 또한 하기 표(IV)에 비교용 단일 상부 피복을 만드는데 사용된 물질 및 당량비(즉, 대조 1 및 대조 2 역반사 시이트를 만드는데 사용된 동일한 물질 및 동일한 당량비 : 표(IV)에서는 "C-1" 및 "C-2"라 칭하여질)를 기록했다.

표 IV

상부 피복	
C-1	암커드 수지
C-2	폴리올 A/멜라민 강화재
4	폴리올 A/이소시아네이트 A(1:1)
5	폴리올 A/이소시아네이트 B(1:1)
6	폴리올 A/이소시아네이트 C(1:1)
7	폴리올 N/이소시아네이트 D(1:1)
8	폴리올 N/이소시아네이트 E(1:1)
9	폴리올 N/이소시아네이트 F(1:1)
10	폴리올 B/이소시아네이트 A(1:1)
11	폴리올 C/이소시아네이트 A(1:1)
12	폴리올 D/이소시아네이트 A(1:1)
13	폴리올 E/이소시아네이트 A(1:1)
14	폴리올 F/이소시아네이트 A(1:1)
15	폴리올 G/이소시아네이트 A(1:1)
16	폴리올 H/이소시아네이트 A(1:1)
17	폴리올 I/이소시아네이트 A(1:1)
18	폴리올 K/이소시아네이트 A(1:1)
19	폴리올 L/이소시아네이트 A(1:1)
20	폴리올 M/이소시아네이트 A(1:1)
21	폴리올 N/이소시아네이트 A(1:1)
22	폴리올 O/이소시아네이트 A(1:1)

본 발명의 페브-렌즈 역반사 시이트를 제조하는데 유용한 이 중층 단일 상부 피복을 만드는 데 사용되는 중 점 및 그 양량 양비가 하기 표(V)에 표시되어 있다.

표 V (상부 피복 23)

외부층

0.0125mm의 두께 : 폴리올 C/이소시아네이트 A(1:1)

내부층

0.0375mm의 두께 : 폴리올 I/이소시아네이트 A(1:1)

상기 표(IV) 및 (V)의 단일 상부 피복을 테스트한 결과가 하기 표(VI)에 명시되어 있다.

표 VI

상부 피복	인장강도 (Kgf/cm ²)	신장률 (%)	인성률	두께도 (%)	60°광택 잔류 (%)
C-1	329	30	9864	95	42
C-2	225	20	4509	97	81
4	125	113	14125	98	83
5	62	154	9548	99	--
6	91	178	16016	100	--
7	110	154	16992	90	65
8	157	142	22351	97	92
9	123	80	9864	97	--
10	132	196	25893	98	--
11	163	139	22703	99	95
13	47	131	6175	100	--
14	49	92	4511	99	--
17	117	134	15644	97	--
18	109	93	9925	99	98
19	128	104	13278	98	100
20	216	75	16218	99	100
21	164	110	18081	98	89
22	178	93	18565	96	--
23	146	76	11138	96	--

상부 피복(12), (15) 및 (16)은 너무 약해 단일 상부 피복으로서 테스트할 수 없으므로 본 발명의 역반사 사이트의 이중층 상부 피복의 내부층으로서 사용되어야 한다.

[실시예 4]

입방체-코너 역반사 사이트는 예행 상부 피복(상기 표 IV)을 열가소성 중합체 필름상에 위치시킨후 열 및 압력을 인가하여 입방체-코너 주형 속으로 상기 이색필름을 압축함으로써 제조된다. 열가소성 중합체가 충분히 이동되어 입방체-코너 주형을 모사하고 그 이색필름이 열가소성 중합체의 열 디스토션 온도(heat distortion temperature) 이하로 냉각되었을 때 압력의 인가를 제거하고 최종 입방체-코너 역반사 사이트를 상기 주형으로부터 탈리시킨다.

레이저 블레이드(razor blade)를 사용하여 상부 피복의 길이에 X-키트를 만든후 상부 피복을 벗기기 위해 압을 가한다. 상부 피복이 상기 방법에 의해 제거되지 않기 때문에 상부 피복은 열가소성 중합체에 잘 부착되어 있으며 풍화-저항성 덮개로 적합하다는 것을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

상부 피복이 히드록시-적용성 아크릴릭 폴리머와 폴리올에 대한 경화제로서 작용하는 지방족 다-작용성 이소시아네이트와의 혼합물로 구성되고, 신장률(%)과 인장 강도(Kgf/cm²)의 값으로 정의되는 최소한 6175 이상의 인성률을 갖는 것을 특징으로 하는 편평한 두께성의 상부 피복을 지닌 역반사 사이트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트는 중리올 1 밀리당 0.5 내지 1.4 밀리당으로 사용되고 폴리올의 유효 Tg는 -20° 내지 30°C이며, 폴리올의 유효 분자량 중량은 350 내지 2500인 것을 특징으로 하는 역반사 사이트.

도면

도면1



도면2

